


 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁴ : B01D 53/34	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 87/ 03507 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Juni 1987 (18.06.87)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP86/00698 (22) Internationales Anmeldedatum: 2. Dezember 1986 (02.12.86) (31) Prioritätsaktenzeichen: P 35 43 442.2 P 36 08 315.1 (32) Prioritätsdaten: 9. Dezember 1985 (09.12.85) 13. März 1986 (13.03.86) (33) Prioritätsland: DE (71)(72) Anmelder und Erfinder: HÖLTER, Heinz [DE/DE]; Beisenstrasse 39-41, D-4390 Gladbeck (DE). (72) Erfinder;und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : IGELBÜSCHER, Heinrich [DE/DE]; Marq-en-Baroeul-Strasse 60, D- 4390 Gladbeck (DE). GRESCH, Heinrich [DE/DE]; Franz-Lehr-Strasse 25, D-4600 Dortmund-Wickede (DE). DEWERT, Heribert [DE/DE]; Bahnhofstrasse 23, D-4390 Gladbeck (DE).	(74) Anwalt: SPALTHOFF, Adolf; Pelmanstrasse 31, Post- fach 34 02 20, D-4300 Essen 1 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (eu- ropäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelas- senen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Än- derungen eintreffen.</i>	
(54) Title: SIMULTANEOUS SO ₂ AND NO _x DRY ABSORPTION, PREFERABLY DOWNSTREAM OF COAL BO- ILERS, IN PARTICULAR FLUIDIZED BED FURNACES AND FLUE DUST CLOUDS. (54) Bezeichnung: SIMULTANE SO ₂ - UND NO _x - TROCKENABSORPTION VORZUGSWEISE HINTER KOHLE- KESSELN, INSBESONDERE WIRBELSCHICHTFEUERUNGEN UND FLUGSTAUBWOLKEN (57) Abstract <p>It is known that the addition of, for example, limestone or dolomite, quick-lime or dolomite lime, calcium hydrate or dolomite hydrate, to coal or to the heating oil of furnaces, in particular fluidized bed furnaces, reduces the SO₂, HCl and HF pollution contained in the fumes emitted. It has now been found surprisingly that in the 350-450°C range particles of suitably pre-treated calcium-containing sorbents can be blown in or fluidized. The sorbent particles of quick-lime or dolomite lime produced by calcination of limestone or dolomite or calcium (aluminium) silicates in the fluidized bed display a special porous structure with a pore diameter of around 10 nm (ten millionths of a mm). A carrier which is expanded in this manner, for example fluidized bed calcinated lime or calcium hydrate produced with steam, but always enriched with ammonium salts, is brought to the pre-determined temperature range of 350 to 450°C so that not only are the acid components such as SO₂, HCl, HF bound, but also the reduction of nitrogen oxides to nitrogen and steam by the ammonia released is effected without the combustion of ammonia into newly-formed nitrogen oxides.</p>		

(57) Zusammenfassung Es ist bekannt, dass die Zugabe von z.B. Kalkstein oder Dolomit, von Branntkalk oder Dolomitmalk, von Kalk- oder Dolomithydrat zur Kohle oder dem Heizöl von Feuerungen, insbesondere der Wirbelschichtfeuerung, die SO_2 -, HCl- und HF- Belastungen im Rauchgasstrom mindert. Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass im Temperaturbereich von 350 - 450 Grad C Teilchen geeignet vorbehandelter calciumhaltiger Sorbentien eingeblasen oder gewirbelt werden. Die Sorbenteilchen aus Branntkalk oder Dolomitmalk, hergestellt durch Calcinierung von Kalkstein oder Dolomit oder Calcium(aluminium)silikaten in der Wirbelschicht, weisen eine besondere Porenstruktur mit Porendurchmesser um 10 nm (zehn millionstel mm) auf. Ein so geblähter Trägerstoff, z.B. wirbelschichtcalcinerter Kalk oder mittels Wasserdampf entstandenes Kalkhydrat, jedenfalls aber mit Ammoniumsalzen angereichert, wird dem vorgegebenen Temperaturbereich von 350 bis 450 Grad C zugeführt, so dass nicht nur die sauren Bestandteile, wie SO_2 , HCl, HF gebunden werden, sondern auch durch freigesetztes Ammoniak die Reduktion von Stickoxiden zu Stickstoff und Wasserdampf erfolgt unter Vermeidung der Verbrennung von Ammoniak zu neuerlichen Stickoxiden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT Österreich	FR Frankreich	MR Mauritien
AU Australien	GA Gabun	MW Malawi
BB Barbados	GB Vereinigtes Königreich	NL Niederlande
BE Belgien	HU Ungarn	NO Norwegen
BG Bulgarien	IT Italien	RO Rumänien
BJ Benin	JP Japan	SD Sudan
BR Brasilien	KP Demokratische Volksrepublik Korea	SE Schweden
CF Zentrale Afrikanische Republik	KR Republik Korea	SN Senegal
CG Kongo	LI Liechtenstein	SU Soviet Union
CH Schweiz	LK Sri Lanka	TD Tschad
CM Kamerun	LU Luxemburg	TG Togo
DE Deutschland, Bundesrepublik	MC Monaco	US Vereinigte Staaten von Amerika
DK Dänemark	MG Madagaskar	
FI Finnland	ML Mali	

- 1 -

"Simultane SO-2- und NO-x-Trockenabsorption vorzugsweise hinter Kohlekesseln, insbesondere Wirbelschichtfeuerungen und Flugstaubwolken"

Es ist bekannt, daß die Zugabe von z.B. Kalkstein oder Dolomit, von Branntkalk oder Dolomitmalk, von Kalk- oder Dolomithydrat zur Kohle oder dem Heizöl von Feuerungen, insbesondere der Wirbelschichtfeuerung, die SO-2-, HCl- und HF-Belastungen im Rauchgasstrom mindert.

In der Literatur ist vielfach beschrieben worden, daß mit Calcium-haltigen Sorbentien die Einbindung von SO-2, HCl, HF und ähnlichen sauren Schadstoffen im Temperaturbereich von 800 - 900 Grad C zweckdienlich wäre.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß mit hochaktivem Branntkalk oder Dolomitmalk in diesem Temperaturbereich keineswegs die optimale Schadstoffbindung abläuft. Vielmehr wird mit solchen modifizierten Sorbentien diese in einem Temperaturbereich zwischen 350 bis 450 Grad C erreicht.

- 2 -

Es wurde nämlich gefunden, daß die Porendurchmesser der geeignet vorbehandelten Sorbensteilchen bei 10 nm und nicht wie bisher bei 100 nm liegen und somit günstigere Entschwefelungswirkung mit einem Optimum bei 400 Grad C zeigen. Auch die aktive Oberfläche wird von bisher 5 m-2/g auf 50 m-2/g gesteigert.

Zusätzlich wird die Absorption durch Zugabe von feinver-sprühtem Wasser, vorzugsweise Dampf unter diesen Bedingungen verbessert, da eine Oberflächenvergrößerung der Sorbensteilchen auftritt: Aus Branntkalk/Dolomitkalk entsteht via Kalk-/Dolomithydrat ein Kalk-/Dolomitkalk von vergrößerter Oberfläche.

Weiterhin wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, insbesondere bei Wirbelbettfeuerungsanlagen und Kohlefeuerungsanlagen im Staubwolkenbereich das feste Entschwefelungsmittel mit Ammoniumsalzen zu versetzen, um in der thermischen Zone bei 350 - 450 Grad C eingeblasen, gasförmiges Ammoniak freizusetzen, das bei diesen Temperaturen als Reduktionsmittel für Stickoxide wirkt mit den Produkten Stickstoff und Wasserdampf. Bei den bisherigen Arbeitstemperaturen von 800 Grad C würde freigesetztes Ammoniak mit dem anwesenden Sauerstoff verbrennen und so Stickoxide bilden anstatt diese - wie hier bei 400 Grad C - zu vernichten.

- 3 -

P A T E N T A N S P R Ü C H E :

1. Verfahren zur "simultanen Trocken-Absorption von SO-2/Reduktion von NO-x", dadurch gekennzeichnet, daß im Temperaturbereich von 350 - 450 Grad C Teilchen geeignet vorbehandelter calciumhaltiger Sorbentien eingeblasen oder gewirbelt werden. Die Sorbensteilchen aus Branntkalk oder Dolomitkalk, hergestellt durch Calcinierung von Kalkstein oder Dolomit oder Calcium(aluminium)silikaten in der Wirbelschicht, weisen eine besondere Porenstruktur mit Porendurchmesser um 10 nm (zehn millionstel mm) auf.

- 4 -

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein so "geblähter" Trägerstoff, z.B. wirbelschichtcalcierter Kalk oder mittels Wasserdampf entstandenes Kalkhydrat, jedenfalls aber mit Ammoniumsalzen angereichert, dem vorgegebenen Temperaturbereich von 350 bis 450 Grad C zugeführt wird und somit nicht nur die sauren Bestandteile wie SO₂, HCl, HF gebunden werden, sondern auch durch freigesetztes Ammoniak (NH₃) die Reduktion von Stickoxiden zu Stickstoff und Wasserdampf erfolgt unter Vermeidung der Verbrennung von Ammoniak zu neuerlichen Stickoxiden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 86/00698

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. ⁴ B 01 D 53/34		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. ⁴	B 01 D 53/00	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	US, A, 4424197 (B.E. POWELL) 3 January 1984 see claims 1-3,5,8; columns 3-5	1
A	DE, A, 2532471 (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LTD) 29 January 1976 see claims 1-5	1,2
A	DE, A, 3018743 (BERGWERKSVERBAND GmbH) 26 November 1981, see claim 1; lines 4,5	1,2

<p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
7 April 1987 (07.04.87)	15 May 1987 (15.05.87)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO.

PCT/EP 86/00698 (SA 15679)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 16/04/87

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

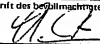
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 4424197	03/01/84	US-A- 4552683	12/11/85
DE-A- 2532471	29/01/76	NL-A- 7508611	22/01/76
		FR-A,B 2299071	27/08/76
		GB-A- 1455809	17/11/76
		JP-A- 51012377	30/01/76
		JP-A- 51013374	02/02/76
DE-A- 3018743	26/11/81	None	

For more details about this annex :
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 86/00698

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int. Cl. 4. B 01 D 53/34		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int. Cl. 4	B 01 D 53/00	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. 13
A	US, A, 4424197 (B.E. POWELL) 3. Januar 1984 siehe Ansprüche 1-3, 5, 8; Spalten 3-5	1
A	DE, A, 2532471 (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LTD) 29. Januar 1976 siehe Ansprüche 1-5	1, 2
A	DE, A, 3018743 (BERGWERKSVERBAND GmbH) 26. November 1981, siehe Anspruch 1; Seiten 4, 5	1, 2

<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
7. April 1987		15 MAY 1987
Internationale Recherchenbehörde		Unterschrift des befähigten Bediensteten
Europäisches Patentamt		 L. ROSSI

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/EP 86/00698 (SA 15679)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 16/04/87

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A- 4424197	03/01/84	US-A- 4552683	12/11/85
DE-A- 2532471	29/01/76	NL-A- 7508611	22/01/76
		FR-A,B 2299071	27/08/76
		GB-A- 1455809	17/11/76
		JP-A- 51012377	30/01/76
		JP-A- 51013374	02/02/76
DE-A- 3018743	26/11/81	Keine	

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang :
siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82

PUB-NO: WO008703507A1

DOCUMENT-IDENTIFIER: WO 8703507 A1

TITLE: SIMULTANEOUS SO₂ AND NO_x DRY ABSORPTION, PREFERABLY
DOWNSTREAM OF COAL BOILERS, IN PARTICULAR FLUIDIZED BED
FURNACES AND FLUE DUST CLOUDS.

PUBN-DATE: June 18, 1987

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HOELTER, HEINZ	DE
IGELBUESCHER, HEINRICH	DE
GRESCH, HEINRICH	DE
DEWERT, HERIBERT	DE

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HOELTER HEINZ	DE

APPL-NO: EP08600698

APPL-DATE: December 2, 1986

PRIORITY-DATA: DE03543442A (December 9, 1985)

INT-CL (IPC): B01D053/34

EUR-CL (EPC): B01D053/60

US-CL-CURRENT: 95/129, 95/137

ABSTRACT:

It is known that the addition of, for example, limestone or dolomite, quick-lime or dolomite lime, calcium hydrate or dolomite hydrate, to coal or to the heating oil of **furnaces**, in particular fluidized bed **furnaces**, reduces the SO₂, HCl and HF pollution contained in the fumes emitted. It has now been found surprisingly that in the 350-450$^{\circ}$C range particles of suitably pre-treated calcium-containing sorbents can be blown in or fluidized. The sorbent particles of quick-lime or dolomite lime produced by calcination of limestone or dolomite or calcium (aluminium) silicates in the fluidized bed display a special porous structure with a pore diameter of around 10 nm (ten millionths of a mm). A carrier which is expanded in this manner, for example fluidized bed calcinated lime or calcium hydrate produced with steam, but always enriched with ammonium salts, is brought to the pre-determined temperature range of 350 to 450$^{\circ}$C so that not only are the acid components such as SO₂, HCl, HF bound, but also the **reduction of nitrogen oxides** to nitrogen and steam by the ammonia released is effected without the combustion of ammonia into newly-formed nitrogen oxides.